

⑧ 日本国特許庁 (JP)

⑨ 特許出願公開

## ⑩ 公開特許公報 (A) 昭61-44901

⑪ Int. Cl.

C 08 F 2/00  
291/00  
C 08 L 67/06  
// C 08 F 2/38  
C 09 D 5/00

識別記号

府内整理番号

⑫ 公開 昭和61年(1986)3月4日

102

審査請求 未請求 発明の数 7 (全12頁)

⑬ 発明の名称 ピニル塗合用アルデヒド又はイミン系酸素捕集剤

⑭ 特 類 昭60-158464

⑮ 出 願 昭60(1985)7月19日

優先権主張

⑯ 1984年7月19日⑰米国(US)⑯632553

⑰ 発明者 ロナルド ウィリアム アメリカ合衆国 18914 ペンシルヴァニア州 チャルフ  
ノヴァク オン スカイライン ドライブ 52⑰ 発明者 ウィリアム デヴィット アメリカ合衆国 18914 ペンシルヴァニア州 ハンテン  
ド エモンズ ドン ヴアレイ ホルコウム ロード 1411⑰ 出願人 ローム アンド ハース コンパニー アメリカ合衆国 19105 ペンシルヴァニア州 フィラデ  
ルファイア インディペンデンス モール ウエスト (審  
地なし)

⑰ 代理人 弁理士 若林 忠

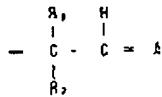
## 明細書

2) R<sub>3</sub> 式

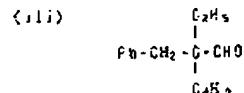
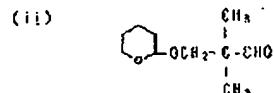
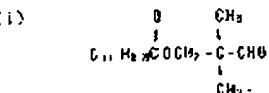
## 1. 発明の名称

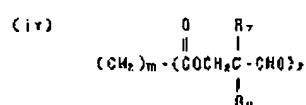
ピニル塗合用アルデヒド又はイミン系酸素捕集  
剤

## 2. 対象請求の範囲

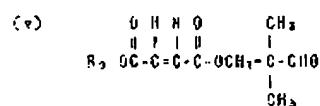
1) 1種以上のピニル系不飽和半量体、オリゴ  
マー及び/又は重合体から成るピニル不飽和系の  
ための酸素捕集剤組成物において、(A) 式R<sub>3</sub> Qn(式中、nは1~4であり、R<sub>3</sub>は1~4の原子  
価を有する有機基又は水素であり、Qは式(式中、AはO又はNR<sub>4</sub>であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及び  
R<sub>3</sub>は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール  
基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる)か  
ら成るものである)のアルデヒド又はイミンと  
(6) Co<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>及びIn<sup>++</sup>から選ばれる遷移金属イ  
オンとから成ることを特徴とする組成物。R<sub>2</sub> ?CH<sub>2</sub>(式中、R<sub>2</sub>は水素又は1~4の原子価の有機基  
であり、炭素数1~30のアルキル、シクロアルキ  
ル、アリール、アリールアルキル、アルキルア  
リール及びアシル基から選ばれ、YはH又はNR<sub>4</sub>  
であり R<sub>1</sub>は水素又は炭素数1~6のアルキル又  
はアリール基である)から成るものである旨許  
求の範囲第1項記載の組成物。

## 3) 前記アルデヒドが式

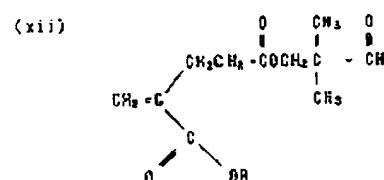
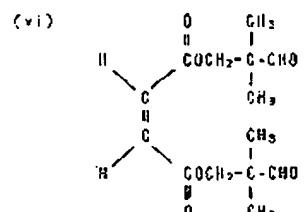




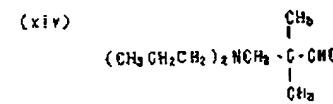
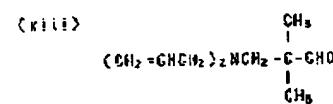
(式中、 $A_1$  及び  $A_0$  はメチル、エチル、ブチル基及びそれらの混合物から選ばれ、 $m$  は 4 又は 7 である)



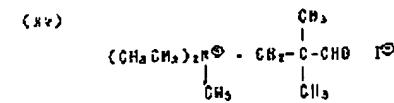
( R<sub>2</sub> はメチル、エチル又はブチル基である)



(式中、 $\beta$ はメチル又はエチル基である)

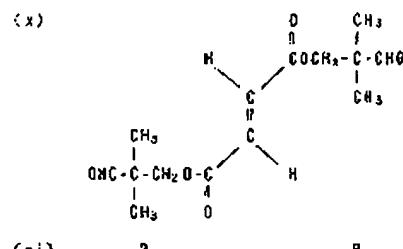
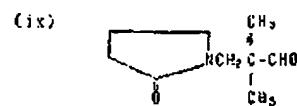
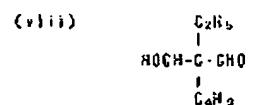


及 U

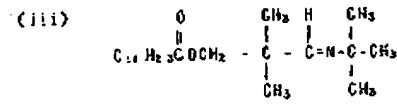
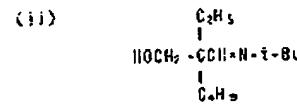
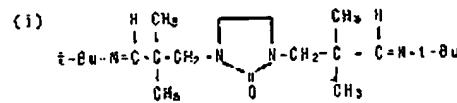


から遙はれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

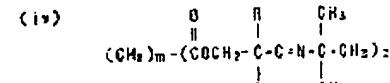
#### 4) 前紀イミンが式



（式中、Rはメチル基、エチル及びブチル基の1/2  
1 混合物又はメチル、エチル及びブチル基の0.82  
/0.09/0.09混合物である）

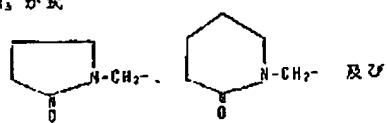


४५

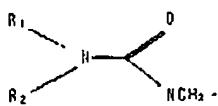


(式中、 $\text{R}$ は4であり、 $\text{R}'$ はメチル、エチル又はブチル基である)から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 5) R<sub>3</sub> が既

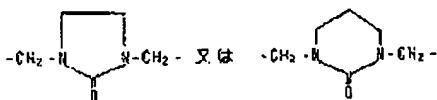


特開昭61- 44901(3)



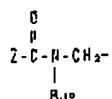
から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8) R<sub>2</sub> が式



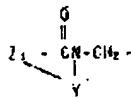
から成るものである特許請求の範囲第3項記載の組成物。

9) R<sub>3</sub> が式



(式中、R<sub>10</sub>は炭素数1～6のアルキル又はアリール基であり、ZはNR<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>である)の基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

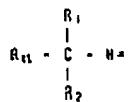
8) R<sub>3</sub> が式



(式中、ZはNCH<sub>2</sub>であり、Yは炭素数2～5のアルキル基である)の基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9) オキシム又はチウラム系安定剤をさらに含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10) A が式



(式中、R<sub>11</sub>は炭素数1～6のアルキル又はアリール基である)から成るものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

11) 特許請求の範囲第1項記載の成分(i)に従うアルテヒド又はイミン系酸発発剤と有気条件下で容易に重合しないビニル不飽和系とから成る組成物。

12) Ca<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>及びMn<sup>++</sup>から選ばれる遷移金属イ

オンをさらに含有する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

13) 前記单置体が

- i) モノ、ジ及びトリ官能性アクリル酸エス
  - テル類並びにメタクリル酸エステル類
  - ii) フマル酸エステル類
  - iii) マレイン酸エステル類
  - iv) ピニルエステル類
  - v) スチレン系化合物
  - vi) アクリルアミド類
  - vii) アクリロニトリル
  - viii) イタコン酸エステル類
  - ix) α-メチレングルタル酸エステル類
  - x) アクリロキシプロピオン酸及びそのエ
  - ステル類、並びに
  - xi) メタクリル酸又はアクリル酸
- から成る群から選ばれる特許請求の範囲第11項記載の組成物。

14) 前記重合体が

- i) マレイン酸エステル含有ポリエステル類

- ii) フマル酸エステル含有ポリエステル類
- iii) イタコン酸エステル含有ポリエステル類
- iv) α-メチレングルタル酸エステル含有ボ
- リエステル類
- v) ピニル系樹脂
- vi) ウレタンマルチ(〈メタ〉アクリル酸エ
- ステル類)
- vii) ポリエステルマルチ(〈メタ〉アクリル
- 酸エステル類)

から成る群から選ばれる特許請求の範囲第12項記載の組成物。

15) 水性もしくは溶渡塗装料、含浸剤、プラスチック、強化プラスチック、タンクライニング、ケルコート、又はポリマー・コンクリートである特許請求の範囲第11項記載の組成物。

16) 韌料、着色剤、砂、ガラス纖維、界面活性剤、分散剤及び消泡剤から選ばれる一種以上の添加剤をさらに含有する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

17) 塗料、含浸剤、プラスチック、強化プラス

## 特許第61- 44901(4)

チック、タンクライニング、ゲルコート、又はポリマー・コンクリートとしての特許請求の範囲第11項記載の組成物の用途。

18) 約1~20重量部のアルデヒド又はイミンと約89~80重量部のビニル不飽和系が存在する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

19) (a) エチレン尿素、(b) ホルムアルデヒド、(c) イソブチルアルデヒド及び(d) 2-エチルヘキサナールの反応生成物であり、(a):(b) = 1:2で、かつ(a)+(c)+(d) = 1:2のモル比であるアルデヒドの混合物からなる酸素接着組成物。

20) t-ブチルアミンと特許請求の範囲第19項記載の組成物との反応生成物である酸素接着イミン。

21) 酸素の存在において通常効果的に重合しないビニル不飽和系を有気条件で重合するための酸素接着剤の使用法。

## 3.発明の詳細な説明

## 発明の背景

## 技術分野

本発明は酸素の存在下でのビニル系不飽和单量

体、オリゴマー及び混合体の重合に有用な酸素接着剤に関する。

## 先行技術の説明

プロクター・アンド・ギャンブル社に譲渡されたアイコフ(Eicof)等の米国特許第4,895,361号はコバルト(II)化合物並びにある種の自動酸化性環式炭化水素及びベンズアルデヒドから成る一連の酸素活性フリーラジカル重合触媒を教示している。

アイコフ等はこれらの触媒を使用して酸素によって開始されるフリーラジカル重合を促進する方法も記載している。ベンズアルデヒド以外のアルデヒドは開示されていない。

PPGインダストリーズ社に譲渡されたグラバー(Gruber)の米国特許第4,017,652号は二分子光化反応によって重合を促進するある種の芳香族ケトン及び/又は芳香族アルデヒド光増感剤を含むする光重合触媒と芳香族ケトン光重合開始剤とを使用することによってアクリル樹脂の光重合の触媒による妨害が減少されると教示している。

を教示している。

「ビニル重合364. ベンズアルデヒドによつて開始されるメタクリル酸メチルの重合」、ジャーナル・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Science)、ポリマー化学編、17巻、385~82ページ(1979年)において、イモト(Imoto)等はメタクリル酸メチルとベンズアルデヒドとのラジカル重合の無気条件での開始を説明している。酸素接着剤の適用は無気反応で不必要であるので、イモト等の文献は酸素接着剤に關係しない。

近年、例えば放射線硬化樹脂組成物とニート多官能团アクリレート【1】、ニート1,6-ヘキサンジオールジアクリレートの光重合】、ジャーナル・オブ・コーティングス・テクノロジー(Journal of Coatings Technology)、51巻、648号、(1979年1月)において、コリンズ(Collins)等は1,6-ヘキサンジオールジアクリレートのベンゾインイソブチルエーテルによって開始される光重合及びN,N-ジメチルアミノベンズアルデヒドとエオシン(eosin)との添加によって過酸化水素による妨害の排除と

バスフ社に譲渡されたピーターセン(Petersen)の米国特許第3,551,423号はアミド類とホルムアルデヒド及び適当なCH-酸アルデヒドとの反応によるある種のアミドの製造並びに樹物性上剤として、かつアミノアルデヒド類、アミノカルボン酸類、薬剤及びアミノプラスチックの製造用の重要な中間体としてのこの新規アミド生成物の用途を教示している。ピーターセンは酸素接着剤としてアルデヒドの利用を開示していないし、そのアルデヒドに対応するイミンの利用も開示していない。

「部分線硬化型樹脂組成物とニート多官能团アクリレート【1】、ニート1,6-ヘキサンジオールジアクリレートの光重合】、ジャーナル・オブ・コーティングス・テクノロジー(Journal of Coatings Technology)、51巻、648号、(1979年1月)において、コリンズ(Collins)等は1,6-ヘキサンジオールジアクリレートのベンゾインイソブチルエーテルによって開始される光重合及びN,N-ジメチルアミノベンズアルデヒドとエオシン(eosin)との添加によって過酸化水素による妨害の排除と

特開昭61- 14901(5)

る場合、空気界面に酸素によるフリーラジカル重合の産生が妨害が生じる。この点が、本発明を取り扱む問題である。

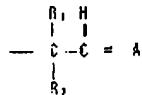
本発明の目的は、少なくとも1種のビニル不飽和半量体、オリゴマー又は重合体から成る組成物中で使用するための非常に効率的な一連の新規酸素捕集剤を提供することである。本発明のさらには他の目的は、酸素の存在下での硬化特性を改良した少なくとも1種のビニル不飽和半量体、オリゴマー又は重合体から成る組成物を提供することにある。

#### 発明の概要

下記の説明から明らかになるこれらの目的及び他の目的は、式

$R_3 Qn$

(式中、nは1~4であり、 $R_3$ は1~4の原子価を有する有機基又は水素であり、Qは式



#### 本発明及び好ましい実施形態の詳細な説明

少なくとも1種のビニル不飽和半量体、オリゴマー又は重合体から成り、かつ酸素の存在下に硬化するために考慮された種々の組成物は、塗料及び他の塗工用組成物、ゲルコート、タンクライニング、ポリマー・コンクリート、ハイソリッド接着剤、仕上剤等の分野で利用される。酸素による妨害が生じる具体的な分野はビニル系半量体を有する重合中であり、この分野は早急に非粘着性の向上を得ることを通常目的とする。ある場合には、仕上は重要なのが望ましいが、ルーフマスチックを用いるような、他の場合には、仕上は柔軟であるのが望ましい。下記で説明する酸素捕集剤が有用である特に重要な点としては、不飽和ポリエステル、アクリル/メラミン、反応性重合剤、ビニルエステル、紫外線硬化剤、コンクリート充填剤、ポリマー・コンクリート、工業用接着剤等がある。

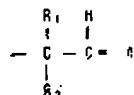
上記したように、本発明の酸素捕集剤は、式

$R_3 Qn$

(式中、AはO又はNR<sub>4</sub>であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる)から成るものである)のアルデヒド又はイミンから成る組成物の酸素捕集剤としての用途を一様に含む本発明によって達成される。

他の態様において、本発明は上記のアルデヒド又はイミンとCo<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>及びMn<sup>++</sup>から選ばれる遷移金属イオンとから成る。他の態様において、本発明はアルデヒド又はイミンとビニル不飽和半量体及び/又は重合体とから成る。

(式中、nは1~4であり、R<sub>3</sub>は1~4の原子価を有する有機基又は水素であり、Qは式



(式中、AはO又はNR<sub>4</sub>であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる)から成るものである)の化合物類から成る構造から選ばれる。

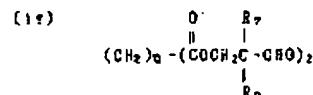
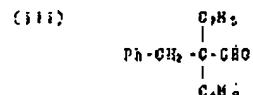
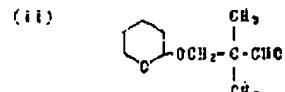
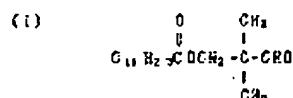
R<sub>3</sub>は式

$R_3 YCH_2 -$

(式中、R<sub>3</sub>は水素又は1~4の原子価の有機基であり、炭素数1~36のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール及びアシル基から選ばれ、YはO又はNR<sub>4</sub>であり、R<sub>4</sub>は水素又は炭素数1~6のアルキル又はアリール基である)から成るものであるのが好ましい。

好適なアルデヒドの中には、

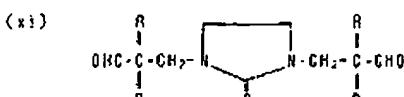
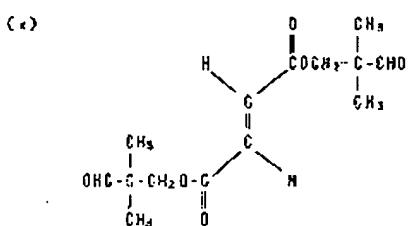
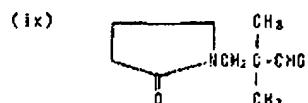
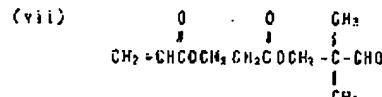
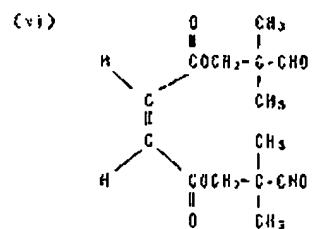
## 特許昭61- 44901 (6)



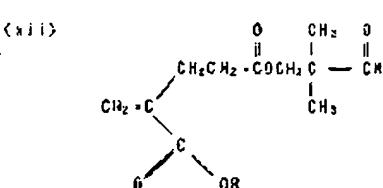
(式中、R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> はメチル、エチル、ブチル基及びそれらの混合物から選ばれ、または又は7である)



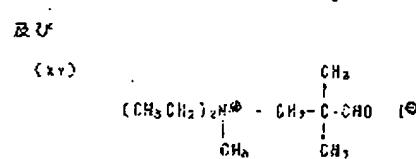
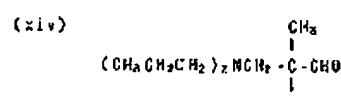
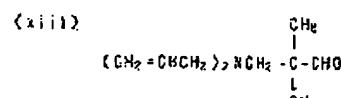
(R<sub>9</sub> はメチル、エチル又はブチル基である)



(式中、R はメチル基、エチル及びブチル基の1/1混合物又はメチル、エチル及びブチル基の0.82/0.09/0.09混合物である)

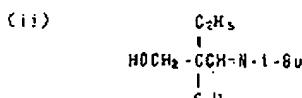
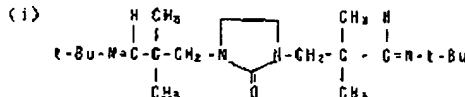


(式中、R はメチル又はエチル基である)

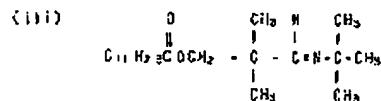


がある。

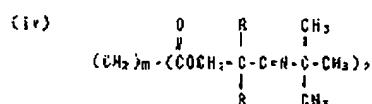
好適なイミンの中には、



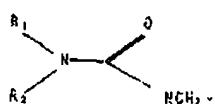
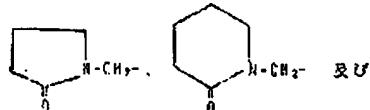
特開昭61- 44901(7)



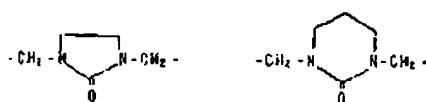
及び



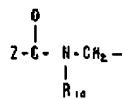
(式中、 $m$ は4であり、Rはメチル、エチル又はブチル基である)がある。

 $R_1$  母式

からも選ぶことができ、又は式

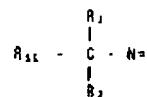


もししくは



(式中、 $R_{10}$ は炭素数1~8のアルキル又はアリール基であり、ZはNR<sub>11</sub>、R<sub>10</sub>である)の基である。

イミンの場合、A母式



(式中、R<sub>11</sub>は炭素数1~6のアルキル又はアリール基である)から成るものである。

本発明のある種のアルデヒドにとっての問題は、好きなものでさえ、明らかにそのアルデヒドの早期酸化に依るアルデヒド/ビニル不飽和系化合物の低い耐熱性(pot)安定性である。この問題は、ある意味において、上記アルデヒドの化学的に保護された形である本発明の対応するイミンを使用することによって解決することができる。し

かしながら、イミンを活性アルデヒドに加水分解するには同図の水分が必要とされる。

イミンに代る方法はアルデヒド/ビニル不飽和系混合物の可逆性開裂持続するためにオキシム又はチウラム系安息香剤を使用することである。適切なチウラムの一つはテトラメチルチウラムジサルフィド(TMTDS)であり、これが最も好ましい。適切なオキシムの一つはメチルエチルケトンオキシムである。

本発明の酸導体剤は有気条件下で容易に重合しないビニル不飽和系で、また水性もしくは溶剤型塗料、含浸剤、グラスチック、強化プラスチック、タングライニング、ゲルコート及びポリマーコンクリートのような広範な複数の用途中で最も有用である。ビニル不飽和系は单量体類、オリゴマー類及び/又はフリーラジカル重合を受け、(i)モノ、ジ及びトリ官能性アクリル酸エster類並びにメタクリル酸エster類

(ii) フマル酸エster類

(iii) マレイン酸エster類

(iv) ビニルエster類

(v) スチレン系化合物

(vi) アクリルアミド類

(vii) アクリロニトリル

(viii) イタコン酸エster類

(ix)  $\alpha$ -メチレングルタル酸エster類

(x) アクリロキシプロピオン酸及びそのエster類

(xi) メタクリル酸又はアクリル酸

のような单量体から重合される化合物である。

(i) マレイン酸エster含有ポリエster類

(ii) フマル酸エster含有ポリエster類

(iii) イタコン酸エster含有ポリエster類

(iv)  $\alpha$ -メチレングルタル酸エster含有ポリエster類

(v) ビニル系樹脂

(vi) ウレタンマルチ((メタ)アクリル酸エster類)

(vii) ポリエsterマルチ((メタ)アクリル酸エster類)

特許第61- 44901 (B)

のような重合体质がビニル不饱和系を構成することができる。

ビニル不饱和系は着料、着色剤、砂、ガラス繊維、界面活性剤、分散剤及び消泡剤から選ばれる一種以上の添加剤を含有することもできる。

アルデヒド又はイミンとビニル不饱和系との通常の割合は約 1~20重量部のアルデヒド又はイミンと約 90~80重量部のビニル不饱和系である。

アルデヒドとイミンとの混合物を使用することができる。

アルデヒド又はイミンの式において、 $\alpha$  は R<sub>1</sub> に結合できないので、ベンズアルデヒドはその式的範囲から除外される。

アルデヒドの好みしい混合物は(a) エチレン尿素、(b) ホルムアルデヒド、(c) イソアチルアルデヒド及び(d) 2-エチルヘキサカルの反応生成物であり、(a):(b) = 1:2 で、かつ(a):(c):(d) = 1:2 のモル比のものである。

イミンの特に好みしい群は上記で述べたアルデヒド混合物と 1-ブチルアミンとの反応生成物であ

る。

本発明のいくつかの実施例を説明するために以下に実施例を示すが、これらの実施例はそれに限らずするつもりのものではない。これらの実施例においては、他に暗示しない限り、全ての部及びパーセントは質量に基づいている。

以下の実施例においては、次の略号を使用する。

DEHA	= メタクリル酸イソデシル
180MA	= メタクリル酸イソポルニル
180A	= アクリル酸イソポルニル
HPMA	= メタクリル酸ヒドロキシプロピル
TEGMA	= ジメタクリル酸テトラエチレン リコール
DCPOMA	= メタクリル酸ジシクロベンテンニル オキシエチル
CA-AM	= N-ノニルアクリルフミド
TMAPA	= トリアクリル酸トリメチロールア ロパン
LMA	= メタクリル酸ラウリル

DEHA = メタクリル酸セチルイソコシル

#### 実施例 1

##### 2-オキソイミダゾリジン-1,3-ビス(2,2-ジメチルプロパノール)の製造

温度計、凝縮器及び機械式搅拌機を装備した 500 ml 三つロフラスコに、窒素雰囲気下で、86.1 g (1.0 モル) の 2-イミダゾリドン (エチレン尿素)、151 g (2.1 モル) のイソブチルアルデヒド及び 182 g (2.0 モル) の 33% ホルムアルデヒド水溶液とを入れた。わずかな発熱 (22°C → 40°C) を生じた。21.5 g の 50% (w/w) 硫酸水溶液の添加に際し、反応混合物の温度が、逐流の開始とともに 60°C に上昇した。逐流を絞り、反応混合物の温度を徐々に増加して、2.75 時間後に 95°C にした。生成物を冷却し、50% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した。数時間静置した後、二層になった。

有機層を水性層 (下層) から分離し、次に塩化メチレン (300 ml) と混合し、それを 100 ml の水で二回抽出した。塩化メチレンと微量の水と

を回転蒸発器を使用して生成物から除去し、黄色油状の生成物 254 g (収率 100%) が得られ、冷却することにより、かつて結晶化した。塩化メチレンとエチルエーテルで再結晶化することによって生成物をさらに精製して、175 g の無色結晶を得た。

融点 : 83 ~ 84 °C

NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

3.03 ( s, 2H, -CHO ),  
3.35 ( s, 4H, -CH<sub>2</sub>- ),  
3.30 ( s, 4H, -CH<sub>2</sub>- ),  
1.10 ( s, 12H, -CH<sub>3</sub> )

この生成物は水にわずかに (も重複%) 溶解するが、普通の極性有機溶媒に容易に溶解する。

#### 実施例 2

##### 2-オキソイミダゾリジン-1,3-ビス(ジアルキルプロパノール)の製造

温度計、凝縮器、機械式搅拌機及び密閉收込管を装備した 1000 ml 四つロフラスコに、215.3 g (2.5 モル) のエチレン尿素、150 g (6.0 モル)

## 特開昭61- 44901(9)

ル) のパラボルムアルデヒド及び 100 g の水を入れた。次に、塩酸水溶液 (50%、8.0 g、0.04モル) を、攪拌しながら 15 分かけて上記スラリーにゆっくりと添加した。通常レベルの発熱 (25°C → 60°C) を生じた。発熱が止まった時に、72.1 g (1.0 モル) のイソブチルアルデヒドを、その反応混合物を 80°C に同時に加熱しながら 15 分かけて添加した。その温度に 15 分間保持し、実質的に全てのイソブチルアルデヒドが消費された後、混合物を 100°C に加熱し、192.3 g (1.5 モル) の 2-エチルヘキサナールを 16 分かけて添加した。温度を 2.5 時間 95°C ~ 100°C の間に保持した。反応槽を 80°C に冷却して、次に、189.0 g (2.56モル) のイソブチルアルデヒドを 30 分かけて添加した。還流下に 1.5 時間保持し、凝縮を完了した。混合物を 70°C に冷却し、5.6 g (0.125 モル) の水酸化ナトリウムペレットで処理して熱湯を中和した。15 分間待した後、攪拌槽を停止して粗分離を行なせ (急速に分離する) 水性層 (下層) の除去を行った。次に未反応のイソブチルアルデヒド及

び水を真空 (80°C、20mm) で留去した。セライトパッド (Celite pad) により残留物を通過し、25°C で 6000 cps のブルックフィールド粘度を有する淡黄色の油状物として 684 g (収率 95%) の生成物を得た。

## 実施例 3

ラウリン酸 2,2-ジメチル-3-オキソプロピルの製造

ラウリン酸 (70 g、0.35モル) 及びヒドロキシビバルアルデヒド (30.8 g、0.3 モル) の 120 g トルエン高濃 (80°C) 溶液に 1.75 g (0.009 モル) のトルエンスルホン酸一水和物を添加した。次に、混合物を 1.5 時間じゅうぶんに搅拌しながら加熱し、反応で生成した水を共沸蒸留で除去した。反応混合物を冷却し飽和重炭酸ナトリウム水及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥し、塩過し、真空で蒸発した。生成物の気液クロマトグラフィー (GLC) 分析はその生成物が所望のラウリン酸エステルを 60% 含有していることを示した。この粗製試料の分別精留により純

度 95% (GLC、面積%) の生成物 (沸点 180°C / 4.0 mm) を得た。

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :

9.73 ( s, 1H, -CHO ),  
4.8 ( s, 2H, -CO,CH<sub>2</sub>- ),  
2.3 ( t, 2H, -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>- ),  
0.8 ~ 1.6 ( m, 23H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>- ),  
1.17 ( s, 6H, -CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> )

## 実施例 4

フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)の製造

粗製マレイン酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)を 4 時間還流トルエン中の粗量のモルホリシン (10重量%) で処理した。得られた溶液を室温に冷却し、希塩酸及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥した。真空で蒸発分を蒸発して、化学量論量の収率で粗製フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)を得た。

## フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピ

ル) (融点 55°C) の減量した試料により得られた NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) は次の通りであった。

9.7 ( s, 1H, -CHO ),  
6.93 ( s, 2H, トランス-CH=CH- ),  
6.33 ( s, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ),  
1.2 ( s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> )

## 実施例 5

オゼライシン酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)の製造

機械式攪拌機、窒素吹込管、蒸気シャクナ付き滴下ロート、ディーン-スターク (Dean-Stark) トラップ及び濃縮器を装備した 3 リットル四つ口フラスコに 380 g (2 モル) のアセライン酸、500 g のトルエン、13.3 g (0.07 モル) の p-トルエンスルホン酸一水和物を入れた。混合物を還流しながら加熱して、20 分以内に均一な溶液を得た。次に、反応混合物に、500 g のトルエン中に 450 g (4.4 モル) のヒドロキシビバルアルデヒドを含む予め加熱した溶液を滴下した。水をディーン-スタークトラップによって共沸的に除

## 特開昭61- 44901(10)

ました。反応を完了したら、混合物を室温に冷却し、飽和重炭酸ナトリウム溶液及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥し、真空で蒸発して標記のアセライン酸ジアルデヒドを粗製物として720 g 得た。GLC 分析（面積%）は、この生成物が標記のアセライン酸ビスアルデヒドを75% 含有していることを示した。

HMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

9.7 ( s, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  
4.26 ( s, 4H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-),  
2.3 ( t, 4H, -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-),  
0.8 ~ 1.8 ( m, 10H, -OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-)  
1.2 ( s, 12H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)

## 実施例5

実施例1の化合物のビス(7-ブチルイミン)の製造

温度計、機械式攪拌機、ディーン-スタークトラップ及び深幅器を装備した500 ml 三つロフラスコに、窒素雰囲気下で、50.8 g (0.2 モル) の2-オキソイミダゾリジン-1,3-ビス(2,2-ジメチル

プロパノール)、50 g (0.65 モル) のt-ブチルアミン及び200 g の塩化メチレンとを入れた。反応混合物を沸騰温度 (40°C) に加熱し、水を共沸的に除去した。合計20時間遅延した後、理論量 (7 ml) の水を導入した。反応混合物を冷却し、粗製物を回転蒸発器上に取出した。冷却して、粗製物を固形化し、融点46~47°Cの無色ワックス状固体として標記のビスイミンを得た。

## 実施例7

漆膜形成重合における触媒添加剤としてのアルデヒド/イミンの使用

漆膜状態を近似するために、ろ紙マトリックスを使用した。試験すべき試料をろ紙（ワットマン No. 1）の重量にほぼ等しく秤量した。時間の経過に従って重量を変化した。選択された間隔で、試験試料をクロロホルム（又は  $\text{CDCl}_3$ ）で抽出し、抽出物の重量%を決定した。抽出物は、必要に応じて、諸々の試験（即ち、 $\text{nmr}/\text{ir}$ スペクトル、滴定、元素分析）にかけた。試験すべき試料が固体又は高粘度の液体である場合、その物質

を、ろ紙に吸収する前にクロロホルムで希釈する。

## 重量法

半量体は0.1 %Ca<sup>++</sup>、室温でろ紙マトリックス中で硬化させた。

半量体類	比	時間	硬化	
			可溶固分 <sup>1)</sup>	性質
TEGMA	100	>3 日	-	
TEGMA/EX.13	98/2	>2 日	-	
	95/5	>2 日	-	
	80/10	1 日	6.28	
	80/20	4-5 時間	0.16	
	70/30	3-5 時間	0.30	
1BOA/EX.1	95/5	2 日	-	
	90/10	2 日	1.00	
	80/20	1 日	0.89	
THPTA/EX.1	90/10	1 日	0.22	

（注<sup>1)</sup>）硬化において可溶固分の $\text{nmr}$ スペクトルにメタクリル酸エチルに相当するもの

がなかった。

（注<sup>2)</sup>）硬化後クロロホルムによってろ紙から抽出された百分率。

（注<sup>3)</sup>）実施例1の物質（以下同様）

## 実施例8

実施例2のアルデヒド-カビ/1日放置/室温/0.1 %Ca<sup>++</sup>の条件での漆膜硬化試合

各中に実施例2のアルデヒドを使用して下記のデータを得た。

試料	比	発泡 (%)	発量 (%)	重合 体 (%)	重合体 の性質	
					100/EX.2	80/10
1BOA/EX.2	80/10	10.5	83.5	0		
	80/20	8.0	56	40	可溶性	
1BOA/EX.2	90/10	20	40	40	可溶性	
	80/20	?	23	70	可溶性	
1BOA/EX.2	90/10	85	20	15	可溶性	
	80/20	5.5	10	65	可溶性	
1BOA/EX.2	40/10	52	0	48	可溶性	
	80/20	10	6	87	軟かいゲル	

## 特許昭61-14401(11)

TEGMA/EX.2	90/10	+4	0	104	ゲル
	80/20	+2	0	102	ゲル
DCPOMA/EX.2	90/10	+2	0	102	ゲル
	80/20	+2	0	102	ゲル
Cu AX/EX.2	90/10	6	20	74	可溶性
	80/20	5	0	95	可溶性

## 実施例9

アルデヒド酸系無臭樹脂を用いる不飽和ポリエスチル樹脂の硬化

式



(式中、Rはニチル及びブチル基の1/1混合物である)のアルデヒドを、フマル酸/ネオペンチルグリコール(1/1)不饱和ポリエスチル樹脂のアルデヒド酸系無臭樹脂を用いる不饱和ポリエスチル樹脂の硬化に使用し、下記のデータを得た。

系	CHO/二重結合 (比)	CHCl <sub>3</sub> に可溶 分率
不飽和ポリエスチル(OPE)	-	1.01
アルデヒド	-	1.00
OPE/アルデヒド = 8/1	0.16	0.44
OPE/アルデヒド = 8/2	0.34	0.29
OPE/アルデヒド = 7/3	0.59	0.23

## 実施例10

## 無光輝塗料における硬化性の評価

次の無光輝塗料を室温で製造し、実施例2のアルデヒド酸系無臭樹脂の効果を調べた。

单量体 (UPMA+)	触媒	硬化時間 (分)	24時間後の 表面状態
IDMA	CHP/Co	硬化せず	液体
DPM	CHP/Co	360	液体
LHA	CHP/Co	硬化せず	液体
CEMA	CHP/Co	300	液体
IDMA	CHP/Co/Ex.1	124	硬質

## 実施例2

DPMA	CHP/Co/Ex.2	100	硬質
<u>実施例2</u>			
LHA	CHP/Co/Ex.2	85	硬質
<u>実施例2</u>			
CEMA	CHP/Co/Ex.2	70	硬質

## 実施例2

(注1) 無味は23ケマンヒドロペルオキシド、0.18% Co<sup>++</sup>、5%アルデヒドから成る。

## 実施例11

## 実施例9のアルデヒドと実施例2のイミンとの比較

この実施例は耐候安定性に関するイミンの利点を実証する。

## 無光輝化時間(溶媒)

試料(+1.1%Co <sup>++</sup> )	溶媒	時間
TEGMA	5 ~ 9日	9日
TEGMA/Ex. 8(9/1)	< 1日	< 1日
TEGMA/Ex. 8(9/1)	12 ~ 16日	< 3日
DCPOMA	< 1日	2 ~ 5日
DCPOMA/Ex. 8(9/1)	< 1日	< 1日
DCPOMA/Ex. 8(9/1)	< 1日	< 1日
OPE 溶液*	> 10日	> 10日

OPE 溶液/Ex. 8(8/2) < 1日 1日

OPE 溶液/Ex. 8(8/2) > 10日 > 10日\*

(注1) フマル酸とネオペンチルグリコールとか  
ら製造した不饱和ポリエスチル樹脂。

(注2) 室温で3日後、薄膜は3時間60°Cで加熱  
すると十分に硬化した。

## 実施例12

耐候安定性に関するコバルトイオン及びチラム  
ムの効果

この実施例はアルデヒドによって促進される硬化用の安定剤としてのテトラメチルチラムジサルフィド(TMTDS)の効果を示す。実施例2のアルデヒド20部をトリ官能的アクリル酸エスチル单量体80部と混合し、次に、この混合物に選択された量のCo<sup>++</sup>及びTMTDSを添加して下記の結果を得た。

1000 ppm Co <sup>++</sup>	TMTDS	耐候安定性 (過濾)	硬化時間
-	-	< 2時間	硬化せず
+	-	< 2時間	4 ~ 20時間

- + 1月 硬化せず  
+ + 6 ~ 9週間 20 ~ 24時間

特開昭61- 44901(12)

実施例13オキシム安定剤の使用

この実施例はTEGMA / Cycol 303 / ジメタクリル酸テトラエチレングリコール / コバルト (56.2 / 18.8 / 20.5 / 0.06 / 0.8 Cycat 600) 接着剤組成物中のメチルエチルケトンオキシム (Exkin No. 2) の使用法を示す。

Table No. 2:  
(接着力のない) 試験  
ジルコニア上に接着 (6% /IC11 ピアズ)

	3日	5日	10日
-	105 / 1.28	ジル化	
0.15	105 / 1.25	160 / 1.42	145 / 1.50
0.30	110 / 1.22	160 / 1.35	149 / 1.42
0.60	105 / 1.22	150 / 1.32	135 / 1.40
			155 / 1.60
			130 / 1.42

実施例14アルデヒド酸素捕獲剤を使用するビスフェノールAジエポキシドのシアクリル酸エステルの紫外線硬化

ビスフェノールAジエポキシドのシアクリル酸エステル40部、DCPOMA 60部及びジエトキシアセトフェノン2部からなる皮膜を向じ照射量の紫外線で曝光し、次の結果を得た。

試験結果	皮膜厚さ(ミル)	結果
-	1 ~ 1.6	硬質、わずかに 接着性
10% 実施例 9	1 ~ 1.5	硬質、不接着性
-	< 0.5	中程度の接着性
10% 実施例 9	< 0.5	不接着性

実施例15不飽和ポリエステル接着剤の表面硬化における  
アルデヒド酸素捕獲剤の効果

実施例2のアルデヒド2%を、38/62 ~ 55/35の割のポリエステル / 単量体比で、かつメタクリル酸ジシクロベンテニルオキシエチル、アクリル

酸ジシクロベンテニルオキシエチル又はステレンのいずれかを単量体として使用するベンゾイルペルオキシド1%、Co<sup>2+</sup>0.00%及びジメチルアニリン0.2%を含む不饱和ポリエステル / 不飽和单量体は堅封剤に加えた場合、アルデヒドを加えない場合は液状又は非常に粘着性であるのに比べ、硬質、不粘着性の表面が得られた。

実施例16ポリマーコンクリート中の聚丙烯酸剤の使用

実施例9及び実施例1のアルデヒド酸素捕獲剤を、砂、シリカ粉、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ベンゾイルペルオキシド、触媒、アクリル樹脂及びアクリル系单量体を含有するポリマーコンクリート組成物に基づいて20%までの程度で使用し、硬化及び接着特性の改良に關して得られた結果を得た。

アルミニド (モル比%)	量 (M)	可燃時間 (秒)	硬化速度 (速)	表面硬化状態		結合状態
				(16度鋼板)	(16度鋼板)	
0	0	3 1/2	硬化せず	硬化せず	硬化せず	結合せず
9	2	3	硬化せず	硬化せず	硬化せず	結合せず
1	2	3	硬化せず	硬化せず	硬化せず	結合せず
9	5	3 1/2	4	非常に良好	非常に良好	非常に良好
1	5	3 1/2	4	非常に良好	非常に良好	非常に良好
9	10	2 1/2	3	非常に良好	非常に良好	非常に良好
1	10	3	3	非常に良好	非常に良好	非常に良好
9	20	2	2 1/2	非常に良好	非常に良好	非常に良好
1	20	3	3	非常に良好	非常に良好	非常に良好

特開昭61- 14581(13)

本発明を明細書中で非常に詳細に説明してきたが、それらの構成及び範囲を述説することなくそれらに種々の変更、改良及び改良がなされることは当業者にとって容易に明らかであろう。

特許出願人 ローム アンド ハウス

コンパニー

代理人 林 恒

18